

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-162153

(43)Date of publication of application : 21.06.1996

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 06-304729

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 08.12.1994

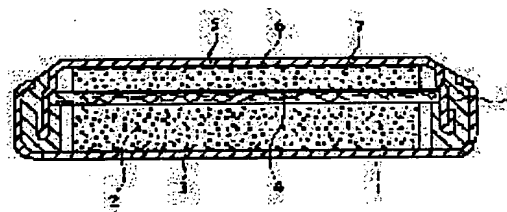
(72)Inventor : KOBAYASHI YOSHIKAZU  
FUJIWARA AICHIRO

## (54) NONAQUEOUS SOLVENT SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To eliminate the decrease in discharge capacity at a low temperature and after continuous charging at a high temperature.

CONSTITUTION: This nonaqueous solvent secondary battery has a positive electrode, a negative electrode consisting of a carbonaceous material capable of storing and releasing lithium ion and an nonaqueous electrolyte. The nonaqueous electrolyte contains a mixed solvent consisting of ethylmethyl carbonate, diethyl carbonate, dimethyl carbonate and ethylene carbonate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3428750

[Date of registration] 16.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3428750号

(P3428750)

(45) 発行日 平成15年7月22日 (2003. 7. 22)

(24) 登録日 平成15年5月16日 (2003. 5. 16)

(51) Int.Cl.

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

A

請求項の数1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-304729

(22) 出願日 平成6年12月8日 (1994. 12. 8)

(65) 公開番号 特開平8-162153 ~~特開平8-162153~~

(43) 公開日 平成8年6月21日 (1996. 6. 21)

審査請求日 平成13年12月6日 (2001. 12. 6)

(73) 特許権者 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 小林 義和

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東

芝電池株式会社内

(72) 発明者 藤原 愛一郎

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東

芝電池株式会社内

(74) 代理人 100078662

弁理士 津国 肇 (外1名)

審査官 青木 千歌子

(56) 参考文献 特開 平6-84543 (JP, A)

特開 平5-13088 (JP, A)

特開 平8-50923 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水溶媒二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極；リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質材料からなる負極；および非水電解液を備える非水溶媒二次電池において、前記非水電解液が、炭酸エチルメチル35～60容量%、炭酸ジエチル20～40容量%、炭酸ジメチル5～25容量%および炭酸エチレン5～25容量%からなる混合溶媒を含むことを特徴とする非水溶媒二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非水溶媒二次電池に関し、さらに詳しくは特定種類の溶媒を含む非水電解液を用いた非水溶媒二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の発達に伴い、小型で軽

量、かつエネルギー密度が高く、さらに繰返し充放電可能な二次電池の開発が要望されている。このような二次電池としては負極活物質としてリチウムまたはリチウム合金を用い、正極活物質としてモリブデン、バナジウム、チタン、ニオブなどの酸化物、硫化物もしくはこれらのセレン化物などを用いたものが知られている。

【0003】 しかし、負極活物質にリチウムまたはリチウム合金を用いた電池は、充放電を繰返すと負極上にリチウムのデンドライトが発生するため、充放電サイクル寿命が短いという問題がある。

【0004】 この問題に対しては、負極にリチウムとその担持体として炭素質材料を用いることにより解決が図られている。特に、正極にリチウム塩と二酸化マンガンを原料とするリチウムマンガ複合酸化物、負極のリチウム担持体として有機高分子化合物を焼成して得られる

炭素質材料を用いたリチウム二次電池は、作動電圧が高く、充放電サイクル寿命を大幅に向上させることが可能な電池として注目されている。

【0005】しかし、このような二次電池においては、電解液に用いる溶媒の種類によって、放電容量などの電池性能が影響を受けるため、溶媒の選択が極めて重要である。例えば、溶媒として炭酸ジエチルと炭酸エチレンとの混合溶媒などを用いた場合には、低温における放電容量の低下や、高温における連続充電後の放電容量の著しい低下を招くという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題を解決し、常温に比べて低温における放電容量の低下、ならびに常温における充電に比べて高温における連続充電後の放電容量の低下がほとんどない非水溶媒二次電池を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極；リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質材料からなる負極；および非水電解液を備える非水溶媒二次電池において、前記非水電解液が、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチルおよび炭酸エチレンからなる混合溶媒を含むことを特徴とする非水溶媒二次電池に関する。

【0008】本発明者らは、非水電解液に用いる溶媒が、放電容量に及ぼす影響について検討した結果、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル及び炭酸エチレンからなる混合溶媒を用いた場合に、低温における放電または高温における連続充電を行った際の放電容量の低下が著しく低減されることを見出した。この理由は明らかではないが、電池組立後に、上記混合溶媒が、活物質であるリチウムによってごく微量分解され、これにより発生するエチレンガスが負極中および負極表面に存在するリチウムの失活を防止し、その結果、放電容量の低下が低減されるものと考えられる。

【0009】用いる混合溶媒の組成は、特に限定されるものではないが、好ましい組成は、炭酸エチルメチル35～60容量%、炭酸ジエチル20～40容量%、炭酸ジメチル5～25容量%および炭酸エチレン5～25容量%であり、より好ましくは、炭酸エチルメチル40～50容量%、炭酸ジエチル25～35容量%、炭酸ジメチル10～20容量%および炭酸エチレン10～20容量%である。

【0010】非水電解液の電解質としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、テトラフルオロホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )などが挙げられ、これらの電解質を上記混合溶媒に0.2～1.5mol/lの濃度で溶解した非水電解液を用いる。

【0011】本発明に用いる正極としては、例えばリチウム塩と二酸化マンガン为原料とするリチウムマンガン

複合酸化物からなる活物質；アセチレンブラックをはじめとするカーボンブラック、ニッケル粉末などの導電性材料；ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸塩、ポリ(メタ)アクリル酸エステルならびに(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクリル酸エステルと他のモノマーとの共重合体などの結着剤を活物質、導電性材料および結着剤の重量比が90：10：3となるように配合して、例えばペレット状に成形したものをを用いることができる。

【0012】本発明の負極に用いるリチウム担持体としては、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロースなどの有機高分子化合物を焼成して得られる炭素質材料；コークス、ピッチなどを焼成して得られる炭素質材料；および人造グラファイト、天然グラファイトなどの炭素質材料を挙げることができる。負極の作製は以下のように行う。例えば、前記高分子化合物をアルゴン、窒素などの不活性ガス雰囲気中において、500～3,000℃の温度および常圧もしくは減圧下の条件で焼成した炭素質材料に、正極に用いたのと同じ上記結着剤を炭素質材料と結着剤の重量比が95：5となるように混合し、例えばペレット状に成形した成形体に、電解液浸法によりリチウムを含有させるものである。

【0013】セパレータにはポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂の不織布や、これらの多孔膜などを用いることができる。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

【0015】実施例1

(I) 正極の作製

活物質として水酸化リチウムと二酸化マンガン为原料とするリチウムマンガン複合酸化物、導電性材料として人造黒鉛および結着剤としてポリテトラフルオロエチレンを、活物質、導電性材料および結着剤の重量比が90：10：3となるように混合・混練し、この混合物を加圧プレス機を用いて2ton/cm<sup>2</sup>の圧力で、直径15mm、厚さ0.80mmのペレット状に加圧成形して正極(2)とした。

【0016】(II) 負極の作製

メソフェーズピッチ为原料とするピッチ系炭素繊維を細かく粉碎し、2,800℃の温度で焼成して炭素質粉末を得た。この粉末に結着剤としてブタジエンスチレンラバーを95：5の重量比で混合・混練し、この混合物を加圧プレス機を用いて3ton/cm<sup>2</sup>の圧力で、直径15mm、厚さ0.96mmのペレット状に加圧成形した。次いで、このペレット成形体に、電解液浸法によってリチウムを含有させて負極(7)とした。

【0017】(III) 電池の組立て

図1は、本発明にかかるリチウム二次電池の断面図であ

10

20

30

40

50

る。該リチウム二次電池は、以下のようにして組立てた。まず、ステンレス鋼からなる正極容器(1)の内面にコロイダルカーボンからなる正極集電体(3)を介して正極(2)を収納した。炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチルおよび炭酸エチレンを容量%で45:35:10:10に混合した溶媒に過塩素酸リチウムを1mol/Lの濃度になるように溶解した電解液を、ポリプロピレン不織布に含浸させてセパレータ(4)とし、前記正極(2)の上に載置した。ステンレス鋼からなる負極容器(5)の内面に、直径12mm、厚さ0.5mmのニッケル製エキスパンドメタルからなる負極集電体(6)を介して負極(7)を着設した。最後に、前記正極容器(1)の開口部に、絶縁ガasket(8)を介して前記負極容器(5)を嵌合し、正極容器(1)をかしめ加工して正極容器(1)と負極容器(5)内に、正極(2)、セパレータ(4)、および負極(7)を密閉して、外径20.0mm、厚さ2.5mmのコイン形非水溶媒二次電池を組立てた。

【0018】(IV) 3.4V充電後の放電容量の測定  
上記のようにして電池を組立て、これを室温で7~14日間貯蔵した後、2.7kΩの定抵抗下に2.0Vまで放電し、次いで、200Ωの保護抵抗下に3.4Vの電圧で20℃で64時間充電した。この電池を20℃と-20℃で15kΩの定抵抗下に放電し、2.0Vまでの放電容量を測定した。結果を表1に示す。

【0019】(V) 3.6Vの充電後の放電容量の測定  
上記(IV)の測定において、充電電圧を3.6Vに代えて充電後の放電容量を測定した。結果を同じく表1に示す。

【0020】(VI) 3.4Vの連続充電後の放電容量の測定  
上記(III)のようにして電池を組立て、これを室温で7~14日間貯蔵した後、2.7kΩの定抵抗下に2.0Vまで放電し、次いで、200Ωの保護抵抗下に3.4Vの電圧で60℃の雰囲気中で20日間連続充電した。連続充電後に電池を取り出し、20℃で8時間以上放置した。その後、この電池を20℃で15kΩの定抵抗下\*

\* 表1

	3.4V充電後の放電容量 (mAh)		3.6V充電後の放電容量 (mAh)	
	20℃放電	-20℃放電	20℃放電	-20℃放電
実施例1	42.8	41.7	52.0	50.4
実施例2	42.9	41.4	51.1	49.5
比較例1	45.5	9.7	52.1	10.7
比較例2	41.3	30.1	50.9	36.5

【0027】

\*に放電し、2.0Vまでの放電容量を測定した。結果を表2に示す。なお、比較のために上記(IV)で測定した3.4Vで64時間充電後の20℃での放電容量の結果も併せて示す。

【0021】(VII) 3.6Vの連続充電後の放電容量の測定

上記(VI)の測定において、充電電圧を3.6Vに代えて充電後の放電容量を測定した。結果を表2に示す。なお、比較のために上記(V)で測定した3.6Vで64時間充電後の20℃の放電容量の結果も併せて示す。

【0022】非水電解液中のエチレンガスの測定

上記(III)のようにして組立てた電池を、室温で7~14日間貯蔵した後、この電池を分解しセパレータ(4)に含まれる電解液を採取し、この中に溶解しているエチレンガスをガスクロマトグラフィー装置(島津社製、GC14A型)によって分析して測定した。結果を表3に示す。

【0023】実施例2

実施例1で用いた混合溶媒に代えて、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチルおよび炭酸エチレンが容量%で55:25:10:10である混合溶媒を用いた以外は、実施例1と同様にして電池を組立て、同様の測定を行った。結果を表1~3に示す。

【0024】比較例1

実施例1で用いた混合溶媒に代えて、炭酸ジエチル、炭酸エチレンが容量%で50:50である混合溶媒を用いた以外は、実施例1と同様にして電池を組立て、同様の測定を行った。結果を表1~3に示す。

【0025】比較例2

実施例1で用いた混合溶媒に代えて、炭酸ジエチル、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンが容量%で50:40:10である混合溶媒を用いた以外は、実施例1と同様にして電池を組立て、同様の測定を行った。結果を表1~3に示す。

【0026】

【表1】

【表2】

表 2

	3.4V充電後の放電容量 (mAh)		3.6V充電後の放電容量 (mAh)	
	充 電 条 件		充 電 条 件	
	20℃、 64時間	60℃、20日 間（連続）	20℃、 64時間	60℃、20日 間（連続）
実施例 1	42.8	44.1	52.0	53.1
実施例 2	42.9	42.1	51.1	52.2
比較例 1	45.5	44.1	52.1	52.8
比較例 2	41.3	38.4	50.9	40.8

【0028】

【表3】

表 3

	エチレングス濃度 (ppm)
実施例 1	9.6
実施例 2	11.2
比較例 1	0.9
比較例 2	1.7

\* 低下、および高温における連続充電後の放電容量の低下がほとんどないリチウム二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のリチウム二次電池の断面図である。

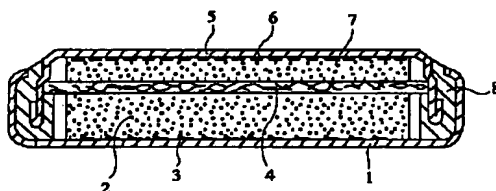
【符号の説明】

- 20 1 正極容器  
2 正極  
3 正極集電体  
4 セパレータ  
5 負極容器  
6 負極集電体  
7 負極  
8 絶縁ガasket

【0029】

【発明の効果】 本発明により、低温における放電容量の\*

【図 1】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int. Cl.<sup>7</sup>, D B名)

H01M 10/40

H01M 4/00 - 4/62